

0902147

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-221536

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-221536 ]

出 願 人

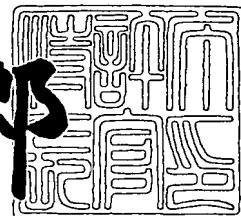
Applicant(s):

日立化成工業株式会社

2003年 2月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009448

【書類名】 特許願

【整理番号】 14501190

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 15/04  
C30B 15/26  
C30B 29/34  
G01T 1/202

【発明の名称】 希土類珪酸塩単結晶

【請求項の数】 3

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内  
【氏名】 住谷 圭二

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字足崎字西原1 3 8 0 番地1 日  
立化成工業株式会社 山崎事業所内  
【氏名】 石橋 浩之

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内  
【氏名】 ナチムス センゲットバン

【特許出願人】  
【識別番号】 000004455  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社  
【代表者】 内ヶ崎 功  
【電話番号】 03-5381-2403  
【連絡先】 知的所有権室

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類珪酸塩単結晶

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $Al$  を  $0.4 \text{ ppm}$  を超えて  $50 \text{ ppm}$  以下含有することを特徴とする希土類珪酸塩単結晶。

【請求項 2】 希土類成分が、ガドリニウムである請求項 1 記載の希土類珪酸塩単結晶。

【請求項 3】 希土類珪酸塩単結晶がセリウム賦活珪酸ガドリニウムである請求項 1 または請求項 2 記載の希土類珪酸塩単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シンチレータ等に用いられる希土類珪酸塩単結晶に関する。

【0002】

【従来技術】

珪酸ガドリニウム単結晶等の希土類珪酸塩単結晶は、シンチレータ、蛍光体等として広く用いられている。この珪酸ガドリニウム単結晶等は、希土類酸化物の酸化ガドリニウムと珪素酸化物の二酸化珪素を原料として、チョクラルスキー法等の原料融液から単結晶を育成する方法によって製造される。更に、一般には希土類珪酸塩単結晶に蛍光中心として  $Ce$  等の添加物をドーピングしている。蛍光減衰時間等のシンチレータ特性には、構成元素以外の希土類元素及び遷移金属等の不純物が悪影響を与えと考えられ、それらの不純物元素を低減した  $99.99$  重量%以上の高純度原料 ( $Gd_2O_3$ 、 $SiO_2$  等) を使用して結晶育成が行なわれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の珪酸ガドリニウム単結晶等の希土類珪酸塩単結晶をシンチレータとして用いた場合の発光減衰曲線は 2 成分からなり、減衰の速い成分 (Fast 成分) は  $30 \sim 60 \text{ ns}$ 、遅い成分 (Slow 成分) は  $400 \sim 600 \text{ ns}$  であり、そ

の減衰の速い成分（Fast成分）と遅い成分（Slow成分）の出力比（存在比）はそれぞれ70～80%：30～20%程度であった。このため蛍光減衰時間の短縮化が望まれるPET（陽電子放出核種断層撮像装置、Positron emission computed tomography）用シンチレータでは発光減衰曲線の遅い成分（Slow成分）のみを高速化させ、その出力比（存在比）を低減することが望まれていた。

本発明は発光減衰曲線の遅い成分（Slow成分）を低減し、蛍光減衰時間を短縮化することを特徴とする希土類珪酸塩単結晶を提供するものである。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、特定の不純物を添加した希土類珪酸塩単結晶、すなわちAlを0.4ppmを超えて50ppm以下含有させることにより蛍光減衰時間を短縮化することを特徴とする希土類珪酸塩単結晶である。希土類成分がガドリニウムであると好ましく、またCeをドーピングした珪酸ガドリニウム単結晶であることが好ましい。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、希土類珪酸塩単結晶の発光減衰曲線の2成分：減衰の速い成分（Fast成分）及び遅い成分（Slow成分）とそれぞれの出力比（存在比）と、その原料である希土類珪酸塩単結晶中の不純物濃度について検討した結果、特定の不純物元素を含有させることが、育成した単結晶の特性に影響することを見だし本発明に達した。すなわち珪酸ガドリニウム単結晶中にAlを0.4ppmを超えて50ppm以下含有させることによって発光減衰曲線の遅い成分（Slow成分）を低減し、蛍光減衰時間の短縮化が図られ、シンチレータ特性を向上できることがわかった。

#### 【0006】

本発明における希土類珪酸塩単結晶中のAlの含有量は0.4ppmを超えて50ppm以下であることが必要であり、好ましくは5ppm～40ppmの範囲、最も好ましくは10～30ppmの範囲である。

## 【0007】

不純物 Al の含有量が 0.4 ppm 以下の場合、発光減衰曲線における遅い成分 (Slow 成分) は低減されず、蛍光減衰時間は短縮化されない。一方、不純物 Al の含有量が 0.4 ppm を超えると、発光減衰曲線における遅い成分 (Slow 成分) が低減され、蛍光減衰時間は短縮化される。しかし、不純物 Al の含有量が 50 ppm を超えると、蛍光出力が急激に減少し劣化する。このため、本発明における不純物 Al の含有量は 0.4 ppm を超えて 50 ppm 以下であることが必要である。

## 【0008】

本発明の希土類珪酸塩単結晶は、珪酸ガドリニウム単結晶以外の、一般式  $Ln_{2-x}Ce_xSiO_5$  (但し、 $Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  及び  $Lu$  からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 $x = 0 \sim 2$  の値である) で示される希土類珪酸塩単結晶についても、同様の結果となる。以上の希土類珪酸塩単結晶は、珪酸ガドリニウム単結晶の結晶構造と同じ結晶構造を持ち、その構造は空間群  $P2_1/c$  に属する。

## 【0009】

## 【実施例】

本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。原料として酸化ガドリニウム ( $Gd_2O_3$ 、99.99 重量%)、二酸化珪素 ( $SiO_2$ 、99.99 重量%)、酸化セリウム ( $CeO_2$ 、99.99 重量%)、及び酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ 、99.99 重量%) を使用して、チョクラルスキー法によって単結晶を育成した。単結晶から  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  の試料を採取して、シンチレータのエネルギースペクトル ( $^{137}Cs$ ) 及びデジタルオシロにより発光減衰曲線を測定し、蛍光減衰時間、減衰成分の存在比 (Fast 成分 / Slow 成分)、及び蛍光出力をまとめて表 1 に示した。ただし、それぞれの実施例について 3 本の単結晶を育成し、その平均値を示した。なお、本実施例は好適な一例を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0010】

## (実施例 1)

Ce 濃度 0.48 mol % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを 2573.5 g、二酸化珪素を 426.5 g、酸化セリウムを 5.9 g、そして酸化アルミニウムを 0.0075 g 秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径 100 mm の Ir るつぽにチャージし、原料融液 1950℃、種結晶の回転数 30 rpm、引き上げ速度 2 mm/h の条件で、原料の 80 重量% が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径 50 mm の単結晶を育成した。作製した結晶中の Al 濃度測定を、誘導結合プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) 質量分析法を用いて測定した結果、0.6 ppm であった。

## 【0011】

## (実施例 2)

Ce 濃度 0.48 mol % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを 2573.5 g、二酸化珪素を 426.5 g、酸化セリウムを 5.9 g、そして酸化アルミニウムを 0.3 g 秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径 100 mm の Ir るつぽにチャージし、原料融液 1950℃、種結晶の回転数 30 rpm、引き上げ速度 2 mm/h の条件で、原料の 80 重量% が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径 50 mm の単結晶を育成した。作製した結晶中の Al 濃度測定を、誘導結合プラズマ (ICP) 質量分析法を用いて測定した結果、24 ppm であった。

## 【0012】

## (実施例 3)

Ce 濃度 0.48 mol % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを 2573.5 g、二酸化珪素を 426.5 g、酸化セリウムを 5.9 g、そして酸化アルミニウムを 0.5625 g 秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径 100 mm の Ir るつぽにチャージし、原料融液 1950℃、種結晶の回転数 30 rpm、引き上げ速度 2 mm/h の条件で、原料の 80 重量% が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径 50 mm の単結晶を育成した。作製した結晶中の Al 濃度測定を、誘導結合プラズマ (ICP) 質量分

析法を用いて測定した結果、45 ppmであった。

#### 【0013】

比較例として、実施例と同様にCe濃度0.48mol%の珪酸ガドリニウム単結晶の場合の例を説明する。原料として実施例で使用したものと全く同じ（精製ロット番号も同じ）酸化ガドリニウム（ $Gd_2O_3$ 、99.99重量%）と、二酸化珪素（ $SiO_2$ 、99.99重量%）、酸化セリウム（ $CeO_2$ 、99.99重量%）及び酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ 、99.99重量%）を使用して、チョクラルスキー法によって単結晶を育成した。単結晶から $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ の試料を採取して、シンチレータのエネルギースペクトル（ $^{137}Cs$ ）及びデジタルオシロにより発光減衰曲線を測定し、蛍光減衰時間、減衰成分の存在比（Fast成分/Slow成分）、及び蛍光出力をまとめて表1に示した。ただし、それぞれの条件について3本の単結晶を育成し、その平均値を示した。

#### 【0014】

##### （比較例1）

Ce濃度0.48mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、そして酸化セリウムを5.9g秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液1950℃、種結晶の回転数30rpm、引き上げ速度2mm/hの条件で、原料の80重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径50mmの単結晶を育成した。作製した結晶中のAl濃度測定を、誘導結合プラズマ（ICP）質量分析法を用いて測定した結果、0 ppmであった。

#### 【0015】

##### （比較例2）

Ce濃度0.48mol%の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを2573.5g、二酸化珪素を426.5g、酸化セリウムを5.9g、そして酸化アルミニウムを0.0025g秤量して混合し、1200℃で焼成した後直径100mmのIrるつぽにチャージし、原料融液1



9 5 0 ° C、種結晶の回転数 3 0 r p m、引き上げ速度 2 m m / h の条件で、原料の 8 0 重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径 5 0 m m の単結晶を育成した。作製した結晶中の A l 濃度測定を、誘導結合プラズマ ( I C P ) 質量分析法を用いて測定した結果、0 . 2 p p m であった。

## 【 0 0 1 6 】

## (比較例 3)

C e 濃度 0 . 4 8 m o l % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを 2 5 7 3 . 5 g、二酸化珪素を 4 2 6 . 5 g、酸化セリウムを 5 . 9 g、そして酸化アルミニウムを 0 . 6 5 g 秤量して混合し、1 2 0 0 ° C で焼成した後直径 1 0 0 m m の I r るつぽにチャージし、原料融液 1 9 5 0 ° C、種結晶の回転数 3 0 r p m、引き上げ速度 2 m m / h の条件で、原料の 8 0 重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径 5 0 m m の単結晶を育成した。作製した結晶中の A l 濃度測定を、誘導結合プラズマ ( I C P ) 質量分析法を用いて測定した結果、5 2 p p m であった。

## 【 0 0 1 7 】

## (比較例 4)

C e 濃度 0 . 4 8 m o l % の珪酸ガドリニウム単結晶を以下のようにして作製した。酸化ガドリニウムを 2 5 7 3 . 5 g、二酸化珪素を 4 2 6 . 5 g、酸化セリウムを 5 . 9 g、そして酸化アルミニウムを 0 . 8 7 5 g 秤量して混合し、1 2 0 0 ° C で焼成した後直径 1 0 0 m m の I r るつぽにチャージし、原料融液 1 9 5 0 ° C、種結晶の回転数 3 0 r p m、引き上げ速度 2 m m / h の条件で、原料の 8 0 重量%が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径 5 0 m m の単結晶を育成した。作製した結晶中の A l 濃度測定を、誘導結合プラズマ ( I C P ) 質量分析法を用いて測定した結果、7 0 p p m であった。

## 【 0 0 1 8 】

【表 1】

項目	Al濃度 (ppm)	蛍光減衰時間 (ns)	減衰成分の 存在比 Fast/Slow	蛍光出力 (相対比)
実施例1	0.6	49	89/11	90
実施例2	24	47	91/9	82
実施例3	45	47	91/9	80
比較例1	0	68	79/21	100
比較例2	0.2	66	80/20	98
比較例3	52	45	93/7	60
比較例4	70	40	96/4	51

## 【0019】

比較例 1、2 に示したように、不純物 A 1 の濃度が低いと発光減衰曲線の遅い成分（S l o w 成分）は低減されず、蛍光減衰時間は短縮化されない。一方、実施例 1 ～ 3 に示したように、不純物 A 1 濃度が 0 . 4 p p m を越すと S l o w 成分の存在比は低減し、その結果蛍光減衰時間は大きく短縮化される。しかし、比較例 3、4 に示したように、不純物 A 1 の濃度が 5 0 p p m を越すと蛍光減衰時間は短縮化されるが、蛍光出力が急激に低下し、シンチレータ特性が劣化する。不純物 A 1 濃度を 0 . 4 p p m を超えて 5 0 p p m 以下の範囲に存在させることにより、シンチレータ特性を保ちながら蛍光減衰時間を短縮化させることができ、これにより P E T 装置の高速診断化を図ることができる。

## 【0020】

## 【発明の効果】

本発明による希土類珪酸塩単結晶は発光減衰曲線の遅い成分（S l o w 成分）を低減し、蛍光減衰時間の短縮化を図ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

シンチレータ特性で要求されている発光減衰曲線の遅い成分（S l o w成分）を低減し、蛍光減衰時間を短縮化できる希土類珪酸塩単結晶を提供する。

【解決手段】

希土類珪酸塩単結晶において、A l を 0 . 4 p p m を越えて 5 0 p p m 以下含有させる。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
氏 名 日立化成工業株式会社

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Keiji SUMIYA, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **July 18, 2003**

For. **SINGLE CRYSTALS OF SILICATES OF RARE EARTH ELEMENTS**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: July 18, 2003

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-221536, filed July 30, 2002**

**Japanese Appln. No. 2002-221537, filed July 30, 2002**

**Japanese Appln. No. 2002-221538, filed July 30, 2002**


In support of these claims, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of these applications be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

  
Stephen G. Adrian  
Reg. No. 32,878

SGA/II  
Atty. Docket No. 030872  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE